



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 056 267
A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82100107.0

(51) Int. Cl.: C 09 D 5/18, C 09 K 3/28,
C 08 K 5/00

(22) Anmelddatag: 09.01.82

(30) Priorität: 12.01.81 DE 3100626

(71) Anmelder: Schmittmann, Hans-Bernd, Dr.,
Langenhorster Strasse 30, D-5620 Velbert (DE)
Anmelder: Wiersma, Charles M., 4141 Walnut Hills Drive,
Kentwood Michigan 49508 (US)
Anmelder: Wiersma, Jack G., 4141 Walnut Hills Drive,
Kentwood Michigan 49508 (US)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 21.07.82
Patentblatt 82/29

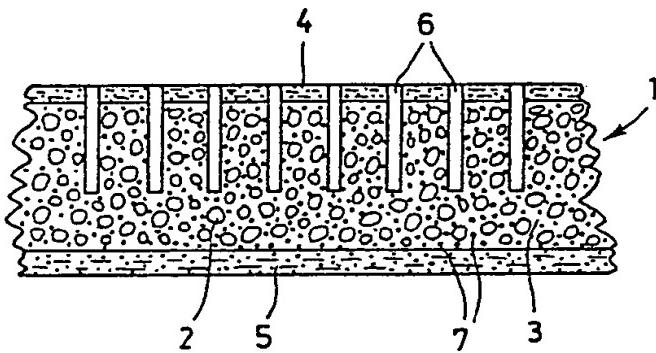
(72) Erfinder: Schmittmann, Hans-Bernd, Dr., Langenhorster
Strasse 30, D-5620 Velbert (DE)
Erfinder: Thier, Alfons, Taunusblick 4, D-6365 Rosbach
(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI LU
NL SE

(74) Vertreter: Patentanwälte Dr. Solf & Zapf,
Postfach 13 02 19, D-5600 Wuppertal 1 (DE)

(54) Flammenschutzmittel.

(55) Die Erfindung betrifft schwerentflammable Kunststoffe, insbesondere Kunststoffschäume, die aufgrund einer fraktionsierten endothermen Reaktion bei der Einwirkung hoher Temperaturen die Schwerentflammbarkeit gewährleisten. Besonders schwerentflammbar sind Bauteile aus einem Schaumkern (1) aus Polyurethan, die überwiegend geschlossene Kugelporen (2) und Feststoffstege (3) aufweisen und Oberflächenschichten (4,5) besitzen, die ebenfalls aus Polyurethan bestehen und mit dem Kern (1) einstückig materialverbunden sind, wobei die Feststoffstege vorzugsweise Ammoniumphosphat, Ammoniumpolyphosphat, Borax, Borax wasserfrei und/ oder Melamin in der Struktur enthalten.



A2

EP 0 056 267

0056267

- 1 -

I/p/1965

Flammschutzmittel

Die Erfindung betrifft ein Flammschutzmittel, das insbesondere als Zusatzmittel für leicht brennbare bzw. normal brennbare und/oder leicht schmelzbare Stoffe, vornehmlich für Kunststoffe, Lacke, Farben, Latex-
5 Produkte, Epoxid-Beschichtungen, Kunstharz-Produkte, Kleber, Preßholz oder dergleichen verwendbar ist.

Beispielsweise werden Baustoffe und Bauteile aus Kunststoff insbesondere für den Innenausbau von um-
10 bauten Räumen vielfach eingesetzt. Vielfach werden Wandschutzplatten, Wandschutzleisten, Handläufe oder dergleichen Bauelemente aus halbharten oder weichen, flexiblen und elastischen Kunststoffschäumen zur Abpolsterung von Wänden, Nischen, Wandvorsprüngen,
15 Schwingtoren oder dergleichen, insbesondere in Turn- und Sporthallen oder Krankenhäusern, verwendet. Die Entwicklung hat auf diesem Gebiet zu Baustoffelementen geführt, die in der Regel stoß-, kratz-, abrieb- und bruchfest sowie nahezu unverrottbar, alterungsbestän-
20 dig gegen Säuren und Laugen und geruchsfrei sind und auch keine Gase entwickeln. Sie können gefärbt sein und geschnitten oder gesägt und mit Spezialklebern

auf z. B. Beton, Mauerwerk, Holz oder Putz geklebt werden. Sie sind abwaschbar und pflegeleicht.

Aus den genannten Baustoffen lassen sich auch Schallschluckelemente fertigen, so daß die Baustoffe für den Innenausbau von Räumen sehr vielseitig verwendbar sind. Besonders hervorragende Bauteile in obigem Sinne werden beispielsweise im DE-GM 75 30 775 beschrieben. Diese sind aus einem geschäumten Kunststoffkern mit relativ dichten, dünnen Oberflächenschichten aus dem gleichen Kunststoffmaterial aufgebaut, wobei die Oberflächenschichten bzw. Randzonen mit dem Kern materialverbunden sind. Vorzugsweise kann ein solches Bauelement aus einem halbharten oder weichen, elastischen, flexiblen, geschäumten und verfestigten Polyurethan bestehen, wobei die Oberflächenschichten das gleiche Material, nämlich Polyurethan, aufweisen und bei der Herstellung des Bauelementes in einer Form in an sich bekannter Weise entstehen. Für derartige, aus Polyurethanschaum hergestellte Bauelemente ist noch hervorzuheben, daß sie ganz ausgezeichnete Wärmedämmeigenschaften besitzen.

Die beschriebenen Baustoffe können selbstverständlich auch zur Abpolsterung, zum Schutz oder zur Dekoration oder dergleichen für andere Elemente wie z. B. Möbel oder Gebrauchsgeräte oder dergleichen verwendet werden und dabei die gleichen oder ähnliche Aufgaben erfüllen. Insofern wird im Rahmen der Erfindung der Begriff "Baustoff" nicht beschränkt, sondern umfaßt ganz allgemein schwerentflammable Kunststoffe, vorzugsweise verschäumte Kunststoffe, die vornehmlich als Baustoffe im beschriebenen Sinne zum Einsatz kommen, jedoch auch für technisch gleichwertige Zwecke

verwendbar sind. Im folgenden wird jedoch das Problem, mit dem sich die Erfindung befaßt, im Schwerpunkt in bezug auf die Baustoffe dargestellt.

5 Die Verwendbarkeit der Baustoffe kann in Fällen problematisch sein, in denen z. B. ein schwerentflammbarer Baustoff nach DIN 4102 Baustoffklasse B1 gefordert wird. Nach DIN 4102 wird das Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen genormt, wobei die Baustoffe in zwei
10 Hauptklassen eingeteilt werden. Die Hauptklasse A betrifft nichtbrennbare Stoffe. Die Hauptklasse B beinhaltet dagegen die brennbaren Baustoffe. Die Baustoffe, mit denen sich die vorliegende Erfindung befaßt, zählen zur Baustoffklasse B. Diese Klasse wird nach der
15 Norm wiederum unterteilt in die folgenden Unterklassen:

- B1 Schwerentflammable Baustoffe
- B2 Normalentflammable Baustoffe
- B3 Leichtentflammable Baustoffe

20 Die beschriebenen, bekannten Baustoffe zählen in der Regel zu den leicht- oder normalentflammablen Baustoffen und werden somit den Klassen B3 und B2 zugerechnet. Lediglich wenige Kunststoff-Baustoffe sind schwerentflammbar (Klasse B1) oder sogar nichtbrennbar (Klasse A).
25

30 Zweck der Erfindung ist, leichtentflammbare und/oder normalentflammbare Stoffe schwerentflammbar zu machen, so daß insbesondere die daraus hergestellten Bauteile bzw. Bauelemente ggf. sogar den Bedingungen der Norm DIN 4102 genügen und in die Klasse B1 eingereiht werden können.

Es ist bekannt, daß Baustoffe aus Kunststoff, insbesondere aus Polyurethanskunststoffschäumen, schwerentflammbar gemacht werden können, wenn als Füllstoff Asbest verwendet wird. Die Verarbeitung von Asbest 5 ist jedoch wegen der Asbestosegefahr z. T. verboten, so daß die Verwendung der mit Asbest versetzten Bau- stoffteile in Kürze nicht mehr erlaubt sein wird. Zudem verursacht der Füllstoff eine Verhärtung des Kunststoffschaums, so daß einige gewünschte Eigen- schaften wie z. B. Flexibilität, Elastizität der Bauteile verlorengehen können. Versuche, andere feuerfeste Füllstoffe oder Fasern zu verwenden, sind bisher fehlgeschlagen. Die Produkte entsprachen allesamt nicht den Anforderungen der Norm DIN 4102.

15 Es ist ferner bekannt, daß durch den Zusatz einer Chemikalie die Entflammbarkeit von Kunststoffen erschwert werden kann. Beispielsweise werden Phosphate oder Borate verwendet, die der Kunststoffmasse zugemischt werden. Diese Maßnahmen führen zwar zu einer schwereren Entflammbarkeit, 20 die aber nicht so erheblich ist, daß die Anforderungen an die Baustoffe, z. B. die Bedingungen der Norm DIN 4102, erfüllt werden. Es sind allenfalls Baustoffe der beschriebenen Art herstellbar, die der Klasse B2 genügen.

25 Aus der US-PS 3 737 400 ist bekannt, Polyurethanschaum mit Ammoniumsulfat zu versetzen. Ein weiterer Vorschlag sieht vor, Ammoniumsulfat im Gemisch mit Aluminiumhydroxid zu verwenden. Darüber hinaus wird 30 vorgeschlagen, Ammoniumsulfat und/oder dem Gemisch, bestehend aus Ammoniumsulfat und Aluminiumhydroxid, zumindest eine der folgenden Verbindungen zuzusetzen:

KCl, K₂O, KNO₃, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, K₂SO₄ und Ba(OH)₂. Das Zusatzmittel soll zur Selbstverlöschung der Flammen dienen (nicht schwer entflammbar, sondern selbstverlöschend).

5 Zudem sind aus der DE-OS 23 59 700 flammfeste Polyurethane und Polyurethanschäume bekannt, die als Flamm-
schutzmittel ein besonderes Ammoniumpolyphosphat ent-
halten. Ferner ist aus der DE-OS 23 48 838 ein Ver-
fahren zur Herstellung von flammenbeständigen isocyanu-
10 ratgruppenhaltigen Polyurethanskunststoffen bekannt,
wobei die Flammenbeständigkeit durch einen Zusatz von
Melamin verbessert wird. Schließlich ist aus den japa-
nischen Anmeldungen 75154368 und 7463648 bekannt, flamm-
feste Polyurethanschäume durch Zumischen der anorga-
15 nischen kristallwasserabspaltenden Verbindungen Borax
und Natriumsilikat herzustellen.

Der Zusatz dieser Stoffe kann letztlich nicht die
Schwerentflammbarkeit gemäß DIN 4102 gewährleisten,
20 weil die Wirkung der Stoffe, die selbst im Gemisch
einstoffig wirken, bei Einwirkung von Wärme schnell
verbraucht ist und nach Verbrauch die Feuerwider-
standsfähigkeit bzw. die Schwerentflammbarkeit ver-
lorengibt, z. B. durch Aufheizung des Kunststoffes unter der
25 Erhitzungszone und dadurch erfolgendes Abschmelzen von ggf.
gebildeten Schutzschmelzen oder Ascheschutzschichten.

Aufgabe der Erfindung ist, Flammenschutzmittel zu schaffen,
die insbesondere zur Herstellung schwerentflammbarer,
vorzugsweise verschäumter, Kunststoffe verwendbar sind,
30 wobei insbesondere daraus hergestellte Baustoffe und
Bauteile der Klasse B1 nach DIN 4102 genügen sollen,
ohne daß die gewünschten vorteilhaften Eigenschaf-
ten des Kunststoffes wesentlich beeinträchtigt werden
oder verlorengehen.

Diese Aufgabe wird durch ein Flammenschutzmittel gelöst, das aus mehreren chemischen Verbindungen zusammenge-
setzt und gekennzeichnet ist durch eine Folge fraktionierter,
endothermer Reaktionen bei der Einwirkung von Wärme
5 bzw. hohen Temperaturen. Vorzugsweise ist vorgesehen,
daß fraktioniert Schmelzen und/oder fraktioniert Zer-
setzungsprodukte und/oder fraktioniert Reaktionspro-
dukte und/oder fraktioniert Ascheprodukte gebildet
werden. Dabei soll die erste endotherme Reaktion zweck-
10 mässigerweise unter dem Schmelzpunkt und/oder Entflam-
mungspunkt des Stoffes beginnen, dem es zugesetzt worden
ist.

Unter dem Begriff "fraktioniert" wird im Sinne der Er-
15 findung ein temperaturabgestuftes Reaktionsverhalten
des Stoffes, z. B. ein Schmelzen, verstanden, bei dem
sich bei unterschiedlichen Temperaturen z. B. Schmelz-
phasen aus zumindest einem Bestandteil des Mittels
20 bilden. Die Schmelzphasen oder anderen Phasen, die
sich temperaturabgestuft bzw. bei unterschiedlichen
Temperaturen einstellen, sollen erfindungsgemäß durch
endotherme Reaktionen entstehen, so daß Wärmeenergie
verbraucht wird. Ebenso handelt es sich bei den Zer-
setzungsreaktionen und den Reaktionen zur Bildung
25 neuer Verbindungen oder Phasen, oder der Veraschung
erfindungsgemäß um endotherme Prozesse, die Wärme ver-
brauchen. Die endothermen Reaktionen sollen vorzugs-
weise nacheinander ablaufen, insoweit, als sich z. B.
ein Zersetzungspunkt bei 90° C bildet unter Verbrauch
30 einer bestimmten Wärmemenge. Wenn das Zersetzungspunkt
sich nahezu mengenmäßig vollständig gebildet
hat, steigt die Temperatur im Baustoff bzw. in der
Zersetzungszone an. Bei Erreichen beispielsweise von

100° C entsteht eine Schmelzphase, vornehmlich in der Zersetzungszone, die wiederum endotherm entsteht und sich so lange bilden kann, wie die schmelzenden Stoffe im Baustoff bzw. in der Zersetzungszone zur Verfügung 5 stehen. Danach steigt die Temperatur in der Reaktionszone wieder an, bis die nächste vorgesehene endotherme Reaktion stattfindet, die eine Phasenänderung, z. B. eine Feststoffreaktion, sein kann. Die endothermen Reaktionen können selbstverständlich auch sämtlich 10 Schmelzprozesse oder Feststoff- oder Zersetzungreaktionen sein; es kommt dabei lediglich darauf an, daß die erforderlichen Temperaturen zur Initiierung der Prozesse der Höhe nach abgestuft sind und ausreichend Wärmeenergie verbraucht wird, so daß der Baustoff oder 15 dergleichen unter oder hinter bzw. im Bereich der Reaktionszone nicht so weit aufgeheizt wird, daß durch das Schmelzen z. B. des Kunststoffes die Reaktionszone, die als Schutzzone wirkt, abfließt oder abrutscht oder abschwimmt. Ein Baustoff z. B. erfüllt dann ohne weiteres die Bedingungen der Norm DIN 4102 für die Klasse 20 B1 und hält auch in der Praxis hohen Temperaturen eine bestimmte Zeit lang stand.

Die Erfindung sieht bevorzugt vor, anorganische Salze 25 zu verwenden, die die fraktionierten Reaktionen gewährleisten, z. B. durch Schmelzenbildung bei vorbestimmten Temperaturen und durch Verbrauch von relativ viel Wärmeenergie. Die Salze können aber auch Verbindungen mit dem Stoff, dem sie zugesetzt worden sind, eingehen 30 (ggf. nach Art einer Legierung), wobei die Verbindungsbildung unter hohem Wärmeverbrauch erfolgt und/oder die Verbindung selbst unter hohem Wärmeverbrauch schmilzt. Insofern kann schon die Zugabe eines Salzes

genügen, um die fraktionierten, endothermen Reaktionen in ausreichendem Maße zu bewirken (Verbindungsbildung und Schmelze oder Zersetzung oder dergleichen).

5 Nach einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden mindestens zwei Salze verwendet, wobei sich insbesondere Phosphate und/oder Borate als geeignet erwiesen haben. Besonders effektiv sind Mischungen aus Ammoniumphosphat und Ammoniumpolyphosphat sowie
10 Borax und wasserfreiem Borax. Anstelle von oder in Kombination mit Borax, das in der Regel als Decahydrat vorliegt, können auch Boraxpentahydrat oder andere Boraxhydrate sowie Borsäure verwendet werden. Ferner hat sich gezeigt, daß auch Harnstoffpolymerisate oder
15 -derivate wie Cyanuramid, Cyanurdiamid, Dicyandiamid, vorzugsweise Cyanursäuretriamid (Melamin), in Kombination mit den Salzen besonders gute Ergebnisse bringen, wobei zudem auch noch Harnstoff zugegeben werden kann. Anstelle der Harnstoffpolymerisate oder -derivate können ggf.
20 auch Oxalate, Oxalsäure und deren Salze, Tartrate, Teer, Bitumen, Weinsäure und deren Salze als besonders wirksame Aschebildner verwendet werden.

Die Erfindung läßt sich in hervorragender Weise bei Bau-
25 stoffen aus halbharten bis weichen Polyurethanschäumen verwirklichen. Die Verwendung derartiger Schäume als Baustoff für Bauteile für den Innenausbau von Räumen ist bekannt (DE-GM 75 30 775).

30 Eine besonderes geeignete Rezeptur für den Baustoff weist die folgenden Komponenten auf:

48 bis 58, vorzugsweise 50 bis 55 Gew.-% Polyol
17 bis 22, vorzugsweise 18 bis 20 Gew.-% Isocyanat (Härter)
0 bis 1, vorzugsweise 0,2 bis 0,6 Gew.-% Beschleuniger, z.B. DBTL
15 bis 50, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-% Treibmittel (Arkton)

5

Beim Zusammenmischen dieser Stoffe entsteht bekanntlich eine sogenannte halbharte Schaumstruktur mit einer relativ dichten Außenhaut. Führt man das Schäumen in einer allseits abgestützten Form durch, so entstehen 10 Bauteile mit einem Schaumstoffkern und relativ dichten Oberflächenschichten (DE-GM 75 30 775).

Erfindungsgemäß werden die Zusatzstoffe dem Polyol in Mengen von 100 bis 300, vorzugsweise von 180 bis 220 15 Gew.-%, bezogen auf das Polyol, zugemischt. Dann werden der Vormischung die anderen Reaktionspartner zugegeben und das Gemenge in der üblichen Weise verarbeitet. Bevorzugt wird dabei eine Zusatzstoffkombination, bestehend aus Ammoniumpolyphosphat, Monoammonphosphat, 20 Borax, wasserfreiem Borax und Melamin. Die Zugabemengen richten sich jeweils nach den Korngrößenspektren und/ den gewünschten endothermen Reaktionswärmen, wobei die Zusatzmenge an Ammoniumpolyphosphat und wasserfreiem Borax so gewählt werden, daß diese Stoffe als Keimbildner für die Reaktions- 25 produkte aus Monoammonphosphat und Borax wirken und die gewünschten Reaktionen begünstigen bzw. ungewollte Reaktionen verhindern. Die Wirkung dieser Stoffe schon in geringen Mengen möglicherweise als Keimbildner und/ oder Katalysatoren oder dergleichen ist überraschend. 30 Ihr Zusatz führt zu besonders guten Ergebnissen in Kombination mit den anderen angegebenen Stoffen.

Besonders zweckmäßig ist, die Zusatzstoffe für das Flammenschutzmittel in folgenden Mengen, bezogen auf die Gesamtmenge der Zusatzstoffe, zu verwenden:

- 5 2 bis 10, vorzugsweise 5 bis 8 Gew.-% Ammoniumpolyphosphat
- 10 bis 50, vorzugsweise 30 bis 40 Gew.-% Monoammonphosphat
- 4 bis 12, vorzugsweise 7 bis 10 Gew.-% Borax, wasserfrei
- 12 bis 40, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-% Borax
- 12 bis 40, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-% Melamin
- 10 0 bis 20, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% Harnstoff

Die Dispergierung des Flammeschutzmittels im Stoff, z. B. im Kunststoff, der schwerentflammbar gemacht werden soll, ist nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung durch Zugabe pyrogener, hydrophober, insbesondere silikonisierter Kieselsäure sehr gut. Es ist aber auch vorteilhaft, ein Silan oder Silikon einzumischen oder ein Stearat oder ein anderes Hydrophobierungsmittel zuzusetzen. Die Kiesel-
15 säure wird vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Zusatzstoffmenge, zugesetzt. Die Hydrophobierung dient neben einer erheblichen Verbesserung der Dispergierbarkeit auch zur Verbesserung der Riesel-
20 fähigkeit der Zusatzstoffe beim Einmischen und zur Ver-
besserung der Haltbarkeit bei der Lagerung.
25

Eine weitere erfindungsgemäße Verfahrensvariante sieht

vor, vorzugsweise reaktionsneutrale Verdünnungsmittel, beispielsweise Alkohole, vorzugsweise N-Butanol oder Methylenchlorid, bis zu etwa 50 Gew.-% zuzusetzen, so daß durch eine Verflüssigung die Verarbeitbarkeit des Gemisches verbessert wird. Dadurch kann auch die Struktur und Beschaffenheit, z. B. die Elastizität eines Kunststoffes, beeinflußt werden. Methylenchlorid dient dabei in vorteilhafter Weise auch als Treibmittel, wenn das Flammenschutzmittel einer Mischung zur Herstellung von Polyurethanskunststoffschaum zugesetzt wird.

Ein unter Verwendung des neuen Flammenschutzmittels hergestellter schwerentflammbarer Polyurethanskunststoffschaum eignet sich insbesondere zur Herstellung von plattenförmigen Abpolsterungsbauteilen, Handläufen, Schallschluckplatten nach DE-GM 75 30 775 und Wandschutzelementen. Die Eigenschaften des neuen Baustoffes sind gegenüber den Eigenschaften des bekannten Baustoffes bis auf die Entflammbarkeit weitgehend unverändert geblieben; die Zusatzstoffe haben keinerlei erhebliche, negative Einflüsse verursacht. Die Struktur des neuen Baustoffes der Bauteile ist gekennzeichnet durch das Vorhandensein der Zusatzstoffe des Flammenschutzmittels in den Feststoffstegen und den Oberflächenschichten. Die Zusatzstoffe sind analysierbar und daher ausreichend individualisiert. Die Stoffwahl bedingt in überraschender Weise die besondere Verwendbarkeit der Bauteile als schwerentflammbare Bauelemente.

Anhand der Zeichnung wird ein erfindungsgemäßes Bauteil beispielhaft näher erläutert. Die Abbildung zeigt einen Teil einer Abpolsterungsplatte, die insbesondere auch

beachtliche Schalldämmeigenschaften besitzt.

Die Platte weist einen hochelastischen Kern 1 aus geschäumtem Polyurethan auf, der aus überwiegend geschlossenen Kugelporen 2 und den Feststoffstegen 3 besteht. Die Oberflächenschichten 4 und 5 sind relativ dicht strukturiert, bestehen ebenfalls aus Polyurethan und sind mit dem Kern 1 einstückig materialverbunden. Durch die Oberflächenschicht 4 können Löcher 6 bis in den Kern 1 eingestanzt oder eingebohrt oder dergleichen sein, die zur Schallabsorption dienen.

Wesentlich ist, daß die Feststoffstege 3 die Zusatzstoffe enthalten, die schematisch als Punkte 7 gezeichnet sind.

Die Erfindung soll im folgenden durch Beispiele verdeutlicht werden.

BEISPIEL 1

Einer Grundmischung, bestehend aus

20

53,0 Gew.-% Polyol
20,0 Gew.-% Isocyanat
0,4 Gew.-% Beschleuniger
26,6 Gew.-% Treibmittel,

25

aus der Schaumstoffbauteile herstellbar sind, die nicht den Bedingungen der Klasse B1 nach DIN 4102 entsprechen, wurden folgende Zusatzstoffe beigemengt, wobei die Zusatzstoffe dem Polyol zugegeben wurden:

7 Gew.-% Ammoniumpolyphosphat
35 Gew.-% Monoammonphosphat
25 Gew.-% Borax
8 Gew.-% Borax, wasserfrei
25 Gew.-% Melamin

5

Das Schäumen erfolgte in einer allseits abgestützten Form, so daß Abpolsterungsplatten mit den Abmessungen 100 cm X 19 cm X 2 cm entstanden. Vier Platten wurden den Prüfungsbedingungen gemäß DIN 4102, Teil 1, Punkt 6.1.2 unterworfen mit dem Ergebnis, daß die Restlänge im Mittel etwa 17 cm betrug und lediglich eine maximale Rauchgastemperatur von 139° C bis zur zehnten Minute auftrat, so daß die Bedingungen für einen Baustoff B1 nach DIN 4102 voll erfüllt waren.

15

BEISPIEL 2

Die Zusammensetzung des Polyurethanschaums und des Flammenschutzmittels ist die gleiche wie im Beispiel 1. Jedoch beträgt die Menge des Flammenschutzmittels 29 %. Der daraus resultierende Polyurethanschaum konnte in die Klasse I entsprechend der ASTM-Norm (Butler-Chimney-Test) eingereiht werden. Während des Tests wurde die Probe in einen Zylinder gespannt und einer Bunsenbrennerflamme mit 700° F ausgesetzt. Nach der Beflammmung wurde das Material entfernt und folgendes gemessen:

30

1. Die Höhe der Flamme im Schornstein, nachdem der Brenner weggenommen worden war.
2. Der Rauchgehalt, nachdem der Brenner weggezogen worden war.
3. Der Gewichtsverlust der Probe, nachdem die Flamme erloschen war.

BEISPIEL 3

Die Materialien gemäß Beispiel 1 und 2 wurden wieder verwendet, jedoch lediglich mit 20 % Flammenschutzmittel
5 versetzt. Das Material war in die Klasse II nach ASTM-Norm einzureihen.

BEISPIEL 4

10 Etwa 20 % des Flammenschutzmittels wurden in eine Epoxid-Beschichtungsmasse eingeführt. Anschließend wurde ein Film auf ein Substrat aufgetragen und der Film erhärtet. Das beschichtete Substrat wurde anschließend an das eine Ende eines Tunnels plaziert und dann mit
15 einer Flamme und Zugluft beaufschlagt, um zu bestimmen, wie weit die Flamme sich von der Epoxid-Beschichtung in den Tunnel hinein erstrecken würde. Es entstand keine Flammenerstreckung. Es ergab sich außerdem eine drastische Reduktion des Rauches und praktisch keine Entgasung, wie das beispielweise bei der Verwendung von bromhaltigen Chemikalien der Fall ist.
20

BEISPIEL 5

25 Das Verfahren gemäß Beispiel 4 wurde wiederholt mit einer Polyester-Beschichtung, die etwa 20 % des Flammenschutzmittels gemäß Beispiel 1 enthielt. Das Polyestermaterial wies eine typische Glasfaserverstärkung auf. Während der Testperiode ergab sich wiederum keine Flammenerstreckung.
30

- 15 -

BEISPIEL 6

Ein flexibler Urethanschaum mit 29 Gew.-% Flammenschutzmittel gemäß Erfindung wurde über einen Bunsenbrenner 5 10 Sekunden lang gehalten und dann aus der Flamme entfernt. Es sollte die Zeit bis zum Selbsterlöschen gemessen werden. Die Probe entflammte jedoch nicht. Es ergab sich überhaupt kein Brennvorgang.

10

BEISPIEL 7

Das Verfahren gemäß Beispiel 6 wurde wiederholt, wobei jedoch ein relativ steifer Polyurethanschaum verwendet wurde. Die Probe entzündete sich während der Beflammlung. 15 Das Brennen hörte jedoch sofort auf, nachdem die Bunsenbrennerflamme entfernt worden war.

BEISPIEL 8

20 Es wurde ein Stück, bestehend aus einem flexiblen Polyurethanschaum mit 29 Gew.-% Flammenschutzmittel, in einen Zylinder gebracht, der mit Stickstoff durchspült wurde. Dann wurde eine Flamme über das Produkt gehalten und Sauerstoff eingeführt, bis eine Entflammung erfolgte. 25 Normalerweise ist ein Kunststoffmaterial wie beispielsweise ein flexibler Kunststoffschaum akzeptabel in bezug auf die Flammfestigkeit, wenn sich ein Meßwert von 17 auf der entsprechenden +0.1.+ Testskala ergibt. Die flexible Schaumprobe entflammte nicht.

30

BEISPIEL 9

Der +0.1.+ Test des Beispiels 8 wurde wiederholt mit

einer steifen Polyurethanprobe, die ebenfalls etwa 29 Gew.-% Flammenschutzmittel gemäß Erfindung enthielt. Eine Entflammung erfolgte so lange nicht, bis der Sauerstoffpegel etwa 36 auf der +0.1.+ Testskala erreicht wurde.

5

BEISPIEL 10

Eine Probe aus flexiblem Polyurethanschaum mit etwa 29 Gew.-% Flammenschutzmittel gemäß Erfindung wurde einem 10 "Radiant Panel Test" unterworfen. Bei diesem Test wird eine Platte auf 1000° F erhitzt und eine Probe des Schaumstoffs vor die Platte 10 Minuten lang plaziert. Anschließend wird die Probe mit drei kleinen Propan-gasflammen bei etwa 1700° F beaufschlagt. Danach wird bestimmt, wie lange es dauert, bis sich die Verbrennung der Probe stabilisiert. Ferner wird der Grad der Rauch-emission und die Menge der unverbrannten Probe bestimmt. Optimale frühere Ergebnisse ergaben, daß das Material mit anderen Flammenschutzsystemen/ nach 10 Minuten sich stabilisierte und zu 100 % aufgrund 15 20 Verbrennung verbraucht war. Die mit dem erfindungsge-mäßen Flammenschutzmittel versetzte Probe stabilisierte sich nach 15 Minuten, wonach immer noch ein Rest von etwa 50 % des unbeschädigten Schaumstoffes übriggeblieben war.

25

BEISPIEL 11

Es wurde eine Epoxid-Beschichtung mit 20 Gew.-% Flamm-schutzmittel gemäß Erfindung hergestellt. Ein Substrat 30 wurde daraufhin beschichtet und die Beschichtung - wie üblich - bei hohen Temperaturen von 450° F ausgehärtet. Das Epoxid entzündete sich oder veränderte sich in keiner Weise während der Erhärting. Nach der Erhärting

wurde die Probe auf 550° F in einem Ofen für 20 Minuten erhitzt. Es erfolgte keine Entzündung und auch keine Degradation.

5

Die Beispiele zeigen, daß das neue Flammenschutzmittel geeignet ist, leicht und normal entflammable Stoffe flammfest zu machen. Dabei hat sich herausgestellt, daß es zweckmäßig ist, da als Flammenschutzmittel verwendete Gemisch feingemahlen zu verwenden, und zwar möglichst im Korngrößenbereich unter 100 µm. Das neue Flammenschutzmittel gewährleistet die Flammfestigkeit über einen weiten Temperaturbereich aufgrund der fraktionierten, endothermen Reaktionen. Es ist auch ausprobiert worden als Zusatzmittel zu Latex-Beschichtungen, wobei sich die gleichen oben in den Beispielen beschriebenen Ergebnisse ergaben. Zudem hat sich herausgestellt, daß das erfindungsgemäße Mittel teilweise Füllstoffe in Kunststoffen oder Beschichtungenersetzen kann. Es kann zudem auch andere Stoffe teilweise ersetzen wie z. B. Verdickungsmittel in Latex-Beschichtungen.

Die Wirkung des neuen Flammenschutzmittels kann sich
25 - wie folgt - einstellen. Die Zugabe von 20 Gew.-% zum Polyol zur Herstellung eines Polyurethanschaums bewirkt ein Produkt, das der Klasse II nach ASTM entspricht. Mit einem Zusatz von 29 Gew.-% wird die Klasse I erreicht. Weitere Zugabemengen erhöhen nicht wesentlich die Flammfestigkeit, können jedoch aus anderen Gründen wünschenswert sein, z. B. zur Erhöhung des Füllstoffgehalts, zur Erhöhung des Andickens, zur Erhöhung der Steife usw. In Epoxid-Beschichtungen dient

- insoweit - wie bereits erwähnt - das Flammenschutzmittel als Verdickungsmittel und kann sogar ausschließlich als Verdickungsmittel verwendet werden. Für die Verwendung in Polyurethanschäumen ist eine Zusatzmenge von 20 bis 64 Gew.-% zweckmäßig. Für andere Produkte waren 15 bis 20 Gew.-% des Flammenschutzmittels bereits ausreichend effektiv. Epoxid-Beschichtungen sind ein Beispiel für die Verwendung derart geringer Mengen.
- 10 Nach einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden in Kunststoffprodukte oder dergleichen Produkte, die keine offene Zell- oder Porenstruktur aufweisen, Löcher eingebracht, die mit der Oberfläche der Produkte in Verbindung stehen bzw. an der Oberfläche der Produkte auslaufen. Die Löcher verhindern ein Aufblähen während der Beflammung und ermöglichen flüchtigen Bestandteilen, aus der Masse des Produktes als Gas zu entweichen. Löcher sind insbesondere dann wichtig, wenn z. B. ein Kunststoff-Bauteil mit einer geschlossenen Überzugsschicht überzogen ist.
- 15 Eine weitere Ausführungsform der Erfindung sieht vor, daß das Flammenschutzmittel als solches ggf. mit einem organischen oder anorganischen Bindemittel versetzt wird. Es ergeben sich dabei die gleichen Wirkungen wie bei der Verwendung als Zusatzmittel.
- 20 Es ist überraschend, daß die Beimengung von Salzen und den anderen angegebenen Stoffen zu Reaktionen bei der Einwirkung von hohen Temperaturen führt, die offenbar höhere Wärmemengen verbrauchen als die Zusatzstoffmengen zum Schmelzen bzw. Zersetzen oder dergleichen benötigen

und daß dadurch die Schwerentflammbarkeit erzielt werden kann. Eine Erklärung für diese unerwartete Eigenschaft ist derzeit noch nicht erkennbar; denn z. B. die Schmelzpunkte bzw. Zersetzungspunkte einiger angegebener Zusatzstoffe liegen weit höher als die Temperaturstufe, bei der die entsprechenden fraktionierten Reaktionen nach der Erfindung einsetzen.

- 1 -

I/p/1965

Ansprüche:

1. Flammschutzmittel, insbesondere als Zusatzmittel für leicht oder normal entflammbarer Stoffe wie z. B. Kunststoffe, Lacke, Farben, Latex-Produkte, Kunstharpprodukte, Kleber, Preßholz, Epoxid-Beschichtungen oder dergleichen, bestehend aus einem Chemikalien-gemisch, gekennzeichnet durch fraktionierte, endotherme Reaktionen bei der Einwirkung von Wärme bzw. hohen Temperaturen, insbesondere in einem großen Temperaturbereich.
5
- 10 2. Flammschutzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die fraktionierten Reaktionen Schmelz- und/oder Zersetzung- und/oder Verbindungs bildungs- und/oder Aschebildungsreaktionen sind.
15
- 20 3. Flammschutzmittel nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Gewährleistung der fraktionierten, endothermen Reaktionen mindestens zwei anorganische Salze enthält.

- 2 -

4. Flammschutzmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es Melamin enthält.
5. Flammschutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es Ammoniumphosphat, Ammoniumpolyphosphat, Borax, Borax wasserfrei und Melamin enthält.
10
6. Flammschutzmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es Harnstoff enthält.
- 15 7. Flammschutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es anstelle von Melamin Harnstoffpolymerisate oder Harnstoffderivate wie Cyanuramid, Cyanurdiamid, Dicyandiamid enthält.
20
8. Flammschutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es anstelle von Borax Boraxpentahydrat und/oder Borsäure enthält.
25
9. Flammschutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgende Zusammensetzung aufweist:
30
2 bis 10, vorzugsweise 5 bis 8 Gew.-% Ammoniumpolyphosphat
10 bis 50, vorzugsweise 30 bis 40 Gew.-% Monoammonphosphat
4 bis 12, vorzugsweise 7 bis 10 Gew.-% Borax, wasserfrei

12 bis 40, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-% Borax
12 bis 40, vorzugsweise 20 bis 30 Gew.-% Melamin
0 bis 20, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-% Harnstoff.

- 5 10. Flammschutzmittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 9, durch gekennzeichnet, daß es pyrogene, silikonisierte Kieselsäure enthält.
- 10 11. Verwendung des Flammschutzmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung schwerentflammbarer Kunststoffe.
12. Verwendung nach Anspruch 11 zur Herstellung eines schwerentflammabaren Polyurethanschaums unter Verwendung von Polyol, Isocyanat, einem Beschleuniger und Treibmitteln, durch gekennzeichnet, daß Polyol mit dem Flammschutzmittel vorgemischt wird.
13. Verwendung nach Anspruch 12, durch gekennzeichnet, daß der Vormischung pyrogene, silikonisierte Kieselsäure zugesetzt wird.
14. Verwendung nach Anspruch 12 und/oder 13, durch gekennzeichnet, daß ein Alkohol, vorzugsweise N-Butanol, zur Verflüssigung zugesetzt wird.
15. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 12 bis 14, durch gekennzeichnet, daß Methylenechlorid zugesetzt wird.

16. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche
12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Flammenschutzmittel dem Polyol im
Gewichtsverhältnis Polyol zu Flammenschutzmittel
von 1 : 1,8 bis 1 : 2,2 zugemischt wird.

17. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche
12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Flammenschutzmittel in einer Menge von
10 20 bis 64 Gew.-% zugesetzt wird.

18. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche
12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Kunststoff ein Bauteil herge-
15 stellt wird, das aus einem Schaumkern (1) aus
Polyurethan besteht, überwiegend geschlossene Poren
(2) und Feststoffstege (3) aufweist und Oberflächen-
schichten (4,5) besitzt, die ebenfalls aus Polyurethan
bestehen und mit dem Kern (1) einstückig materialver-
20 bunden sind und daß die Feststoffstege (3) das
Flammenschutzmittel gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 in
der Struktur enthält.

19. Verwendung des Flammenschutzmittels nach einem oder
25 mehreren der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung
schwerentflammbarer Epoxid-Beschichtungen.

20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch ge-
kennzeichnet, daß das Flammenschutzmittel
30 in Mengen von 15 bis 20 Gew.-% zugesetzt wird.

21. Verwendung des Flammenschutzmittels nach einem oder
· mehreren der Ansprüche 1 bis 10 zur Herstellung
schwerentflammbarer Latex-Beschichtungen.

22. Verwendung des Flammenschutzmittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 21, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß Löcher im schwerentflammabaren Produkt eingebracht sind, die sich bis zur Oberfläche erstrecken.
- 5
23. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 22, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß Keimbildner zur Initiierung der fraktionierten, endothermen Reaktionen zugesetzt werden.
- 10
24. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 23, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß zur Initiierung der fraktionierten, endothermen Reaktionen mindestens ein Katalysator zugesetzt wird.
- 15
25. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 19 bis 21, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß pyrogene, silikonisierte Kieselsäure zugesetzt wird.
- 20

0056267

111

